

氏 名	芳 澤 浩 司
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 4709 号
学位授与年月日	平成 17 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当者
学 位 論 文 名	Developments of Positive-Electrode Materials for Safety Lithium-Ion Batteries (次世代リチウムイオン蓄電池用正極材料に関する研究)
論文審査委員	主 査 教 授 小 槻 勉 副主査 教 授 米 澤 義 朗 副主査 教 授 三 浦 洋 三

論 文 内 容 の 要 旨

正極に LiCoO_2 、負極に黒鉛を用いたリチウムイオン蓄電池は 1991 年に実用化された。現在、実用電池のエネルギー密度は初期の頃の約 2 倍となり安全を確保する技術の重要度が増してきた。また、更なる高エネルギー密度化も要望され、正極材料として近年リチウム・ニッケル・マンガン系複合酸化物が有望視され始めている。本研究は、民生用電池の高容量化と安全性の両者を確保すると云う立場から、新しく見出したマグネシウム固溶 LiCoO_2 および新規な次世代正極材料 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の実用電池への適用性を電池工学的な立場より検討したものである。

第 1 章では、Mg 固溶 LiCoO_2 を固体化学及び熱化学的な立場から検討を加えて、この材料が、リチウムイオン蓄電池内で酸化されればされるほど、熱的な安定性が向上することを明らかにした。また、熱的な安定性の向上に固体マトリックス内でのマグネシウムイオンの移動が大きな役割を果たしていることを明らかにした。更に、この現象を利用して現行の実用電池の容量を低下させることなく安全性を飛躍的に改良できることを示した。

第 2 章では、現行の LiCoO_2 系材料を用いた高容量化技術には限界がある、との立場から新しい正極材料の $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を材料化技術の観点から検討した。プロトタイプ電池を作製するために必要な材料合成のミドルスケールアップを通して実用電池への適用性を検討した結果、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料は有望であることを明らかにした。

第 3 章では、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を化学的、電気化学的に酸化した状態の熱的な安定性を種々の熱分析測定によって検討した。実用電池で時として問題となる熱暴走開始温度および総発熱量などは、正極の熱分解によって発生する酸素ガスが有機溶媒を酸化することにより生じる発熱が起爆していることを、発生ガスの質量分析結果から明らかにした。さらに高温 XRD を用いて熱分解生成物の結晶構造を明らかにし、現行の LiCoO_2 と比較して電池の安全性を飛躍的に向上させることが可能であることを示した。この一連の熱分析を基礎とする安全性試験を Mg 固溶 LiCoO_2 の安全性の評価にも適用し、検討した Mg 固溶 LiCoO_2 と $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の耐熱性向上メカニズムは非常によく似ていることを示した。

第 4 章では、これらの新規正極材料を用いて実用電池を試作し、実用化の可能性を検討した。その結果、Mg 固溶 LiCoO_2 は プチロラクトン系電解液を用いることによって安全性に優れた電池として、さらに $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を用いることによって安全性を確保した高エネルギー密度リチウムイオン蓄電池として実用化可能であるとの結論を得た。

以上のように本論文は、次世代リチウムイオン蓄電池用正極材料に関する研究を全 4 章にまとめたものである。なお、本論文の研究成果の一部は、実用電池に導入され始めている。

論文審査の結果の要旨

リチウムイオン蓄電池は、電子機器になくなくてはならない電源である。しかし、実用電池のエネルギー密度が向上するにしたがって安全性を確保することが徐々に難しくなっており、新たな材料開発が望まれている。本論文は、民生用電池の高容量化と安全性の両者を確保するために正極物質を材料化学的な立場から検討し、その成果を全4章にまとめたものである。

第1章では、スクリーニングテストによって新たに見出した Mg 固溶 LiCoO_2 が、電気化学的に酸化されればされるほど、熱的な安定性が向上する物質であることを明らかにしている。また、この反応機構についても検討を加え、層状化合物からスピネル類縁結晶への転移現象に及ぼすマグネシウムの効果によるものであるとしている。

第2章では、近年注目され始めている新規リチウムインサージョン材料 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ をとりあげ、材料化技術の観点および電池工学的な立場から検討し、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料は実用電池用正極材料として有望であることを認めている。

第3章では、この $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を化学的、電気化学的に酸化した状態の熱的な安定性を種々の熱分析測定によって検討し、この材料は、現行の LiCoO_2 と比較して高容量でしかも電池の安全性を飛躍的に向上させることが可能であることを初めて明らかにしている。また、この一連の熱分析を基礎とする安全性試験を Mg 固溶 LiCoO_2 の安全性評価にも適用し、Mg 固溶 LiCoO_2 と $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の耐熱性向上メカニズムの類似性を指摘している。

第4章では、これらの新規正極材料を用いて実用電池を試作することによって、実用化の可能性を検討し、これらの新規材料を用いることによって安全性を確保した高エネルギー密度リチウムイオン蓄電池として実用化可能であることを実証している。

以上のように、本論文の著者は、正極材料を研究することによってリチウムイオン蓄電池の容量を低下させることなく安全性を飛躍的に向上させることに初めて成功している。これらの成果は、無機材料化学および固体電気化学分野の発展に寄与するところ大である。よって、本論文の著者は、博士（工学）の学位を受ける資格を有するものと認める。